

## CO 在 Cu/ZnO 上吸附的簇模型研究 \*

吕鑫 徐昕 王南钦 廖孟生 张乾二

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 采用 DFT 方法和 HF 方法对 CO 在 Cu/ZnO 催化剂上的 Zn(II) 和 Cu(I) 表面位上的吸附行为进行了比较研究. 结果表明: HF 方法给出了较弱的 M-CO(M=Zn(II), Cu(I)) 表面吸附键描述, 但无法正确预测其强弱顺序, MP2 方法与 DFT 方法则给出与实验事实一致的描述. 文章还对 CO/ 铜基催化剂吸附体系的 IR 光谱进行了合理的理论预测.

**关键词:** Cu/ZnO, CO, 化学吸附, 簇模型, 密度泛函, 从头算

Cu/ZnO 催化剂在甲醇合成反应中的表面活性位, 长期以来一直是一个争议颇多的问题. 表面金属态 Cu<sup>[1,2]</sup>、Cu-Cu<sup>1+</sup> 对<sup>[3,4]</sup>、Cu<sup>1+</sup>(或称 Cu(I)) 取代位<sup>[5,6]</sup>、金属 Cu-ZnO 界面<sup>[6,7]</sup>等都是可能的表面活性位. Solomon 等人<sup>[8]</sup>的实验表明: Cu/ZnO 催化剂表面存在 Cu(I) 取代位, CO 在 Cu(I) 取代位上的吸附键要强于其在 Zn(II) 表面位上的吸附. Rodriguez<sup>[9]</sup>等人的半经验方法簇模型研究则认为, 催化剂上的 Cu 取代位应为 Cu(II), 且 CO 是作为电子受体吸附于 Cu(II) 和 Zn(II) 表面位, 但与实验事实不符<sup>[8]</sup>. 本文将采用 DFT 方法和 HF 方法对 CO 在 Cu/ZnO 催化剂表面的两种表面位 Cu(I) 和 Zn(II) 上的吸附行为进行比较研究.

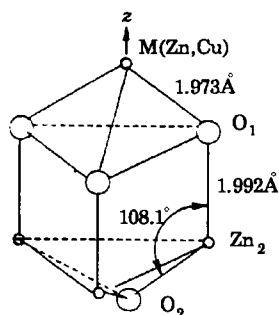


图 1 MZn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面簇模型

Fig.1 MZn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cluster model

吸附于 M 原子上, M-C、C-O 键长的优化采用多项式拟合的方式, 同时求得相应的力常数及振动频率. 吸附热值考虑基组重叠误差 (BSSE).

1997-03-21 收到初稿, 1997-05-09 收到修改稿. 联系人: 徐昕. 国家自然科学基金及高校博士点基金部分资助项目

## 1 簇模型及计算细节

表面簇模型为具有  $C_{3v}$  对称性的  $[MZn_3O_4]^q$  (M=Zn,  $q=0$ ; M=Cu,  $q=-1$ ) (见图 1), 簇体的结构参数与晶体一致 (Cu(I) 取代时不考虑取代所引起的结构变化). 依固体电子性质要求, 表面簇为闭壳层分子.

DFT 计算选用 ADF 程序包中的 HFS 方法<sup>[10,11]</sup>. 计算中采用冻芯近似, 交换-相关势取  $X_\alpha$  势 ( $\alpha=0.70$ ), 对 M 原子价层 3d、4s 采用双  $\zeta$ STO 基组, 扩展基为 p 型单  $\zeta$ STO 基; 对 C、O 原子 2s、2p 价层采用双  $\zeta$ STO 基组, 扩展基为 d 型单  $\zeta$ STO 基; CO 垂直顶位

HF 计算(包括 MP2 计算). 选用 Gaussian94 程序包, Zn、Cu 原子取 Hay 的含 Ar 核赝势的  $(3s2p5d)/[1s1p1d]$  收缩高斯基<sup>[12]</sup>, C、O 原子取 van Duijneveldt 的  $(9s5p)/[4s3p]$  收缩高斯基<sup>[13]</sup>, 对体相 O 离子, 扩展基取  $sp(0.59)$ 、 $d(0.30)$  以描述负离子极化性质. 几何优化取 Berny 方案.

为直观分析表面簇模型的电子结构, 我们将表面簇分立的分子轨道能级分布进行 Lorentz 展开, 得到连续分布的价电子态密度 (density of states, 简称 DOS).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Zn_4O_4$ 表面簇的电子结构: DFT 与 HF 方法比较

图 2 (a)、(b) 分别给出了 DFT 及 HF 方法下  $Zn_4O_4$  表面簇的态密度分布 ( $O2s$  带均略去). 两者在态密度分布上有一定的相似之处: 1) 由两个分别来自  $Zn_1$ (峰 B)、 $Zn_2$ (峰 A) 的  $3d$  峰组成的  $Zn3d$  带; 2) 一个宽的、能量较  $3d$  带高的 ( $Zn4s+O2p$ ) 带. 这种分布与固体的 UPS 谱<sup>[8]</sup> 定性一致. 两者亦存在不同之处: 1) HF 方法给出的各 DOS 谱峰在能量上均明显低于  $X_\alpha$  方法结果, 这是因为  $X_\alpha$  方法中分子轨道能级对应于轨道电负性<sup>[11]</sup>, 而 HF 方法中分子轨道能级对应于轨道电离能 (Koopmans 近似); 2) 图 2(b) 中  $Zn3d$  带与 ( $Zn4s+O2p$ ) 带在能量上相距较远, 在图 2(a) 中  $Zn3d$  带与 ( $Zn4s+O2p$ ) 带之间衔接较为紧密, 后一结果与固体 UPS 谱<sup>[8]</sup> 更为接近, 说明 DFT 方法对表面簇电子性质的描述比 HF 方法更接近固体本底的电子性质.

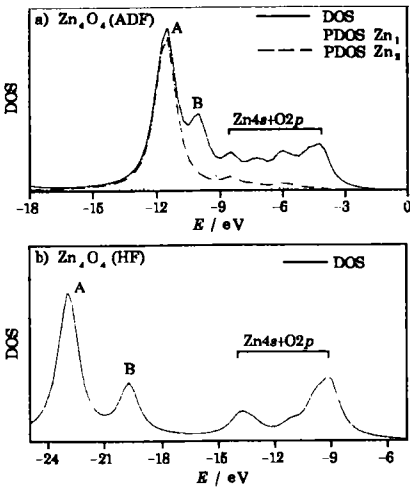


图 2  $Zn_4O_4$  簇模型态密度  
Fig.2 DOS' of  $Zn_4O_4$  cluster

a) DOS from ADF; b) DOS from HF (Peak A is  $Zn_2$   $3d$ -derived; Peak B is  $Zn_1$   $3d$ -derived)

表 1 列出了 CO/ $Zn_4O_4$  体系在 DFT( $X_\alpha$ ) 方法和 HF 方法下的计算结果以及有关的实验数据. 由表 1 可以看出, DFT 方法给出比 HF 方法更强的表面吸附键预测值: 1) 吸附热为  $61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 2) 吸附高度为  $2.10 \text{ \AA}$ ; 3)  $\omega_{CZn}$  为  $258 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[8]</sup> 吻合. 事实上, 我们的小簇模型 DFT 计算结果比 Casarin 等人<sup>[14]</sup> 的大簇计算结果更接近实验值. Casarin 的大簇计算给过高吸附热的一个可能的原因是其封闭簇模型  $[Zn_{22}O_{22}H'_{12}H''_{22}]^{5+}$  (其中  $H'$  为分数 O 原子,  $H''$  为分数 Zn 原子) 带过高正电荷.

表 1 M-C、C-O 键的光谱常数 (理论计算结果及部分实验值)

Table 1 Calculated and experimental spectroscopic constants of the M-C and C-O bonds

		$R_{C-M}$ Å	$R_{C-O}$ Å	$\omega_{CO}(\Delta\omega)^b$ cm <sup>-1</sup>	$\omega_{CM}$ cm <sup>-1</sup>	$-\Delta E_a^*$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$Q_{CO}$
Free CO	$X_\alpha$		1.131	2166			
	RHF		1.124	2268			
	MP2		1.168	1902			
	Expt <sup>c</sup>		1.131	2143			
CO/Zn <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	$X_\alpha$	2.10	1.127	2231(65)	258	66(61)	0.12
	RHF	2.457	1.120	2315(47)	113	26	0.02
	MP2	2.287	1.162	1973(71)	155	55	0.13
CO/ZnO(s)	Expt <sup>d</sup>		1.10±0.05	2202(50 ~ 70)	250	~ 50	0.14
CO/[CuZn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>1-</sup>	$X_\alpha$	1.84	1.146	2115(-51)	412	125(119)	0.02
	RHF	2.173	1.130	2222(-46)	133	15	0.03
	MP2	1.844	1.178	1861(-41)	330	95	0.02
CO/CuZn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>2</sub> )	$X_\alpha$	1.87	1.136	2152(-14)	373	116(107)	0.13
CO/Cu/ZnO(0001)	Expt <sup>d</sup>			(-10 ~ -33) <sup>e</sup>		~ 88	0.10

a)  $\Delta E_a = E(\text{CO} + \text{cluster}) - E(\text{CO}) - E(\text{cluster})$ ;

The values in the parentheses are BSSE corrected;

b) The values in the parentheses are the corresponding  $\Delta\omega_{C-O}$ ;

c) See ref. 15; d) See ref. 8; e) See ref. 16.

表 2 吸附体系集居分析结果 ( $X_\alpha$  方法)

Table 2 Mulliken populations of the adsorption systems( $X_\alpha$  method)

	$P_{C-O}$			$Q_C$	$Q_O$	$Q_{CO}$	$\Delta_\sigma$	$\Delta_\pi$	$P_s$		
	$\sigma$	$\pi$	Total						$\sigma$	$\pi$	Total
Free CO	-0.11	0.44	0.33	0.37	-0.37	0.00					
CO/Zn <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	-0.04	0.42	0.38	0.49	-0.37	0.12	0.20	-0.08	0.09	0.04	0.13
CO/[CuZn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>1-</sup>	0.00	0.38	0.38	0.47	-0.45	0.02	0.26	-0.24	0.07	0.10	0.17
CO/[CuZn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ]( <sup>2</sup> A <sub>2</sub> )	0.00	0.40	0.40	0.53	-0.40	0.13	0.33	-0.20	0.07	0.08	0.15

Note:  $\Delta_\sigma$  and  $\Delta_\pi$  refer to the quantity of  $\sigma$ -donation and  $\pi$ -backdonation;

$P_s$  refers to the overlap population between the CO and the surface clusters.

表 2 给出 DFT 计算中 CO/Zn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 体系的集居分析结果. 由 CO 与表面簇的重叠集居以及吸附前后 CO 的集居变化情况可知, CO 与表面簇间形成了弱的共价吸附键, 吸附键与表面簇的电荷转移主要发生在  $\sigma$  空间, 即由 CO 的  $\sigma$  占据轨道向表面阳离子的空  $\sigma$  轨道的  $\sigma$  给予; 而在  $\pi$  空间内, 由表面 Zn 原子  $d\pi$  占据轨道向 CO 的  $2\pi^*$  的  $d \rightarrow \pi$  反馈很少. 这一结果证实了 Solomon 等人对 CO/ZnO 吸附体系吸附成键性质的实验推测 [8].

## 2.3 CO 在 Cu(I) 取代位上的吸附

将  $(\text{ZnO})_4$  簇中顶位的  $\text{Zn(II)}$  用  $\text{Cu(I)}$  取代, 即得到  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  簇模型, 用于模拟  $\text{Cu/ZnO}$  (0001) 面  $\text{Cu(I)}$  表面吸附位. 图 3 给出  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  簇模型的态密度分布 (由 DFT 计算得到). 其中  $\text{Zn}3d$  带与  $(\text{Zn}4s+\text{O}2p)$  带的相对位置与  $\text{Zn}_4\text{O}_4$  簇的 DOS 分布 (图 2(a)) 相似, 而  $\text{Cu}3d$  带则位于  $\text{O}2p$  带中. 这与  $\text{Cu/ZnO}$  (0001) 面的 UPS 谱<sup>[8]</sup> 定性符合.

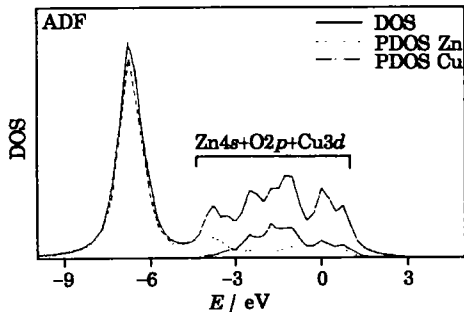


图 3  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  簇模型态密度图  
Fig.3 DOS of  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  cluster

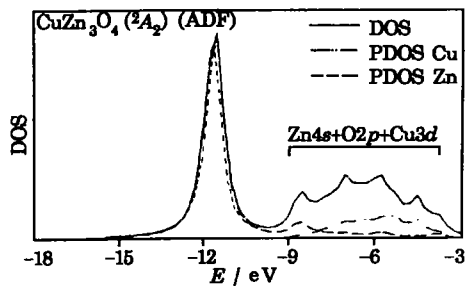


图 4  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$  簇模型态密度  
Fig.4 DOS of  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$

对  $\text{CO}/[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  体系的 HF、DFT 计算结果亦列于表 1. HF 方法给出极低的吸附热值. 与  $\text{CO}/\text{Zn}_4\text{O}_4$  体系对比, HF 计算给出的吸附热大小顺序与实验顺序完全相反, MP2 计算结果则大有改善, 给出了与实验结果一致的吸附热大小顺序; DFT 计算则给出更强的吸附键描述. 由于簇体本身带负电, 表面簇分子轨道 (包括  $\text{Cu(I)}$  离子的  $3d$  占据轨道) 可能因此而去稳定, 表面  $\text{Cu(I)}$  与  $\text{CO}$  之间的  $d \rightarrow \pi$  反馈作用因而较为明显 (见表 2).

我们从表面簇  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  的  $\text{O}2p$  属性的  $A_2$  占据轨道中拿掉一个电子, 就得到了一个中性表面簇模型  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$ . 这种模型可维持表面  $\text{Cu}$  原子的  $\text{Cu(I)}$  特性. 图 4 给出了这一表面簇的态密度分布 (由 DFT 计算得到). 与图 3 比较, 两图基本上相似, 但各 DOS 带能级要比图 3 的相应 DOS 带低  $\sim 5\text{eV}$ , 簇分子占据轨道比  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  簇分子占据轨道来得稳定, 这一中性簇模型中  $\text{Cu(I)}3d_\pi$  与吸附物  $\text{CO}2\pi^*$  之间的  $d \rightarrow \pi$  反馈作用应比带电的  $\text{CO}/[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  体系来得弱. 对  $\text{CO}/[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$  体系的 DFT 计算结果亦列于表 1. 正如我们所料, 与带电簇模型相比, 这一中性簇模型给出的吸附热有所降低, 更靠近实验值. 表 2 的集居分析表明,  $\text{CO}$  与  $\text{Cu(I)}$  表面位之间的  $\sigma$  给予、 $\pi$  反馈作用均比  $\text{CO-Zn(II)}$  体系强.  $\text{CO}$  吸附在  $\text{Cu(I)}$  表面位吸附后仍带微弱正电, 与  $\text{CO}$  在  $\text{CuCl(111)}$  吸附情形<sup>[8]</sup> 相似.

由表 1 还可看到, 对于  $\text{CO}$  在  $\text{Cu(I)}$  取代位上的吸附, HF 方法和 DFT 方法都预测了吸附诱导  $\omega_{\text{CO}}$  红移, 与实验事实<sup>[16]</sup> 一致. Ghiotti 等人<sup>[16]</sup> 对  $\text{CO}$  在还原的  $\text{CuO/ZnO}$  上的吸附的 IR 研究表明,  $\text{CO}$  在表面离子  $\text{Cu(I)}$  上存在两个吸附峰  $2130\text{ cm}^{-1}$  和  $2110\text{ cm}^{-1}$ . 他们认为, 前一 IR 峰对应还原程度不够深、电子较为缺乏的表面区域中  $\text{Cu(I)}$  表面上吸附的  $\text{CO}$ , 后一 IR 峰对应于还原程度较深的表面区域中  $\text{Cu(I)}$  表面上吸附的  $\text{CO}$ . 考虑到从表面簇  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  中去掉一个  $A_2$  电子得到  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$ , 必然使得簇中  $\text{Cu(I)}$  吸附位的给电子能力降低. 因此, 我们不妨以表面簇  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4] (^2A_2)$  和  $[\text{CuZn}_3\text{O}_4]^{1-}$  分别代表上述实验中的所指认的两种  $\text{Cu(I)}$  表面位, 则我们所得的  $\text{CO}$  在这两个表面簇上吸附时  $\text{C-O}$  键的伸缩振动频率变化情况与上述实验事实正好一致.

## 参 考 文 献

- 1 Chinchin G C, Waugh K C, Whan D A. *Appl. Catal.*, **1986**, **25**:101
- 2 Robbins J L, Iglesia E, Kelkar C P, DeRites B. *Catt. Lett.*, **1991**, **10**:1
- 3 Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T, Teranishi S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**:1405; *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**:3747
- 4 Trifir F, Vaccari A, Del Piero G, et al. Proc. 5th. Int. Symp. On Heterogeneous Catalysis, Varna, 3-6 Oct. 1983, Part II, p.303; Klier K. *Adv. Catal.*, **1982**, **31**:243
- 5 Nonneman L E Y, Ponec V. *Catal. Lett.*, **1990**, **7**:213
- 6 Rostrup-Nielsen J R, Hlund Nielsen P E. in (Eds.) Oudar J, Wise H, Deactivation and Poisoning of Catalysts, (Dekker New York, 1985) p.259
- 7 Frost J C. *Nature*, **1988**, **334**:577
- 8 Solomon E I, Jones P M, May J A. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**:2653 and references therein
- 9 Rodriguez J A, Campbell C T. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**:6648
- 10 Snijders J G, Baerends E J, Ros P. *Mol. Phys.*, **1979**, **38**:1909
- 11 Baerends E J, Ellis D E, Ros P. *Chem. Phys.*, **1978**, **2**:41
- 12 Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**:270
- 13 van Duijneveldt F B. *IBM Res. Rep.*, 1971, No. RJ845, unpublished
- 14 Casarin M, Tondello E, Vittadini A. *Surf. Sci.*, **1994**, **303**:125
- 15 Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Princetin: van Nostrand, 1950, Vol.1.
- 16 Ghiotti G, Boccuzzi F, Chiorino A. in (Eds.) Che M, Bond G C. *Studies in Surface Science and Catalysis: Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*, Vol.21, Amsterdam: Elsevier, 1984, p.235

## Cluster Modelling of CO Chemisorption on Cu/ZnO

Lü Xin Xu Xin Wang Nanqin Liao Mengsheng Zhang Qianer

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces; Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The Chemisorption of CO on the Zn(II) and Cu(I) sites presenting on the Cu/ZnO(0001) surface has been studied with DFT method and HF method. While HF calculations underestimate the M-CO bonding, and give a wrong order of the M-CO (M=Zn(II), Cu(I)) bond strength, MP2 and DFT calculations give a rather realistic description for the chemisorption systems. Our theoretical prediction of IR spectroscopy of the CO/Cu/ZnO system is in good accordance with the experimental outcome.

**Keywords:** Chemisorption, Cu/ZnO, CO, Cluster modelling, DFT, *Ab initio*